



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05194927 A**(43) Date of publication of application: **03.08.93**

(51) Int. Cl.

C09J151/06
C09D 11/10
C09J151/04
C09J175/04
// C08F285/00
C08F291/00

(21) Application number: **04029898**(22) Date of filing: **22.01.92**(71) Applicant: **SANYO KOKUSAKU PULP CO LTD**

(72) Inventor: **UEDA TAKAAKI**
NISHIJIMA YOSHITATSU
URATA KEIJI

(54) **BINDER RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare the subject compsn. which gives a coating material, an adhesive, etc., excellent in weatherability, etc., by reacting a propylene- α -olefin copolymer with an α,β -unsatd. carboxylic acid, a reactive unsatd. compd., etc., successively.

CONSTITUTION: The objective compsn. is prepd. by grafting 1-10wt.% α,β -unsatd. carboxylic acid (e.g.

maleic acid) or anhydride thereof onto a propylene- α -olefin copolymer (e.g. propylene-ethylene copolymer), reacting part of the acid or anhydride with a reactive unsatd. compd. having at least one hydroxyl, glycidyl, amino, or amide group (e.g. 2-hydroxyethyl acrylate), and grafting a radical-polymerizable unsatd. compd. (e.g. methyl acrylate) in the presence of a partially hydrogenated polydiene (e.g. a partially hydrogenated polybutadiene).

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-194927

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 151/06	J D H	7142-4 J		
C 0 9 D 11/10	P T S	7415-4 J		
C 0 9 J 151/04				
175/04	J F C	8620-4 J		
// C 0 8 F 285/00	M Q X	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-29898

(22)出願日 平成4年(1992)1月22日

(71)出願人 000002347

山陽国策パルプ株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番5号

(72)発明者 上田 隆明

山口県岩国市飯田町2丁目5番18号

(72)発明者 西嶋 能達

山口県岩国市昭和町3丁目9番9-403号

(72)発明者 浦田 啓司

山口県岩国市砂山町2丁目8番14号

(74)代理人 弁理士 箕浦 清

(54)【発明の名称】 バインダー樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 各種合成樹脂のフィルム、シート又は成型物に対し優れた諸物性を示す塗料、印刷インキあるいは接着剤用のバインダー樹脂組成物を提供する。

【構成】 プロピレン- α -オレフィン共重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸及び／又はその酸無水物をグラフト共重合した後、少なくとも1個の水酸基、グリシジル基、アミノ基又はアミド基を有する反応性不飽和物を、該 α 、 β -不飽和カルボン酸及び／又はその酸無水物にそれぞれ反応させることにより、該プロピレン- α -オレフィン共重合体に反応性不飽和基を導入し、更に部分水添ポリジエンの存在下でラジカル重合性不飽和物をグラフト共重合して得られるバインダー樹脂組成物。

【効果】 部分水添ポリジエンを添加して重合することにより均一な重合溶液が得られ、顔料分散性、塗膜の光沢性等が向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレン- α -オレフィン共重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物を1.0ないし10重量%グラフト共重合した後、少なくとも1個の水酸基、グリシジル基、アミノ基またはアミド基を有する反応性不飽和物を該 α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその酸無水物に部分的に反応させた後、部分水添ポリジエンの存在下でラジカル重合性不飽和物をグラフト共重合して得られるバインダー樹脂組成物。

【請求項2】 反応性不飽和物の添加反応量が0.5〜10重量%である請求項1記載のバインダー樹脂組成物。

【請求項3】 部分水添ポリジエンの水添率が10〜90%であり、その添加量がプロピレン- α -オレフィン共重合体に対し1〜50重量%である請求項1記載のバインダー樹脂組成物。

【請求項4】 ラジカル重合性不飽和物を、プロピレン- α -オレフィン共重合体に対し、5〜200重量%グラフト共重合した請求項1記載のバインダー樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1、2又は3記載のバインダー樹脂組成物に硬化剤としてイソシアネート化合物または1分子中に-NH基か-NH₂基を2個以上含有する化合物を配合することを特徴とした、塗料および印刷インキまたは接着剤用バインダー樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1記載のバインダー樹脂組成物の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各種プラスチックの保護、美粧および接着を目的として用いられるバインダー樹脂組成物に関し、更に詳しくは、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等、各種合成樹脂のフィルム、シートまたは成形物に対し優れた諸物性を示す塗料、印刷インキ、あるいは接着剤用のバインダー樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックは、高生産性でデザインの自由度が広く、軽量、防錆、耐衝撃性等多くの利点があるため、近年、自動車部品、電気部品、建築資材等の材料として多く用いられている。とりわけポリオレフィン系樹脂は、価格が安く成形性、耐薬品性、耐熱性、耐水性、良好な電気特性など、多くの優れた性質を有するため、工業材料として広範囲に使用されており、将来その需要の伸びが最も期待されている材料の一つである。

【0003】しかしながらポリオレフィン系樹脂は、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等、極性を有する合成樹脂と異

なり、非極性でかつ結晶性のため、塗装や接着が困難であると言う欠点を有する。従来よりポリオレフィン系樹脂成形物の表面をプラズマ処理やガス炎処理し活性化することにより付着性を改良しているが、この方法は工程が複雑で多大な設備費や時間的なロスを伴うこと、又成形物の形の複雑さ及び樹脂中顔料や添加物の影響により、表面処理効果にバラツキを生ずる等の欠点を有している。

【0004】このような前処理なしに塗装する方法として、自動車のポリプロピレンバンパー塗装に見られるようなプライマー組成物が種々提案されている。例えば特公昭62-21027号公報には、プロピレン- α -オレフィン共重合体をマレイン酸変性した表面処理剤が提案されている。しかしポリオレフィンにマレイン酸を導入しただけのプライマー組成物では、付着性、耐溶剤性はあるが、スプレー性、溶解性、相溶性が悪いという欠点を有している。また、ツーコート仕上げという煩雑さを伴うものである。

【0005】ワンコート仕上げ用の被覆用組成物としては、ポリオレフィン系樹脂に対して強い付着力を有する塩素化ポリオレフィンや環化ゴム等があるが、耐候性、耐湿性、耐ガソリン性等が劣り十分な塗膜性能を示さない。そのため良好な塗料物性を有するアクリル樹脂やアルキッド樹脂を混合して使用する試みがなされているが、本来アクリル樹脂やアルキッド樹脂は塩素化ポリオレフィンと相溶性が悪いため、塗膜の光沢が低下し、外観を著しく損なうなどの問題を生じる。

【0006】これらの欠点を改良するため特開昭58-71996号公報に見られるような、アクリル系単量体と塩素化ポリオレフィンを共重合して得られる被覆用組成物や、特開昭59-27968号公報に見られるような、水酸基を有するアクリル系単量体等と塩素化ポリオレフィンを共重合させた、塩素化ポリオレフィン変性水酸基含有アクリル共重合体とイソシアネート化合物を必須成分として成る塗料組成物や、特開昭62-95372号公報に見られるような、塩素化ポリオレフィンと液状ゴムの存在下で、水酸基を有するアクリル系単量体等と共重合した水酸基含有アクリル変性塩素化ポリオレフィンおよびイソシアネート化合物を主成分として成る接着剤樹脂組成物などが提案されている。しかしこれら塩素を含有する組成物は、耐紫外線性や耐熱性にやや劣り、長期の耐候性に問題がある。

【0007】一方塩素を含有しない組成物としては、特開昭62-27308号公報には、マレイン酸をグラフト重合したエチレン-プロピレン共重合体と官能基モノマーおよびラジカル重合性不飽和モノマーを共重合した樹脂組成物と、架橋剤より成る複層塗膜形成法が提案されている。しかしながらこの方法も、高濃度で共重合反応を行った場合、反応中にゲル化する恐れがあるため、非常に希薄な濃度で反応を行う必要がある。このためポ

リオレフィンへのグラフト共重合効率は非常に低く、ラジカル重合性不飽和モノマーのホモポリマーを生じ、精製などの工程を経なければ2層分離を起こし、そのままでは使用できないという欠点を有する。

【0008】また接着性等の物性向上の目的でゴム類を添加する方法がいくつか提案されており、たとえば、エチレン-プロピレン共重合体に不飽和カルボン酸等をグラフトさせる場合にゴム類を添加することによりグラフト率が向上し接着性が向上することが、特開昭54-124049号公報、特開昭57-67614号公報に開示されている。しかし、これらの場合ゴム類を多量に加えるとゲル化するなどその添加量は制限される。

【0009】また、特開昭57-205440号公報および特開昭63-51477号公報には各種の被着体へ接着可能な樹脂としてエチレン- α -オレフィン共重合体と水素添加されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体及び不飽和カルボン酸の変性物が開示されているが、このものは水添率を高くして反応時のゲル化を抑えているものの、表面光沢、耐ガソリン性などが十分ではないためそのままで塗料用樹脂として使用することは困難である。

【0010】一方、食品包装用材料としても、様々な種類のプラスチックフィルムが開発され使用されている。それに伴って包装形態も多様化しており、特に包装内容物を保護するために、ラミネートによる複合フィルムの使用が多くなっている。これら包装用に使用されるラミネート用インキは、フィルムの種類により数多くのインキを使い分けていたが、今日では該ラミネート用インキは2種類に大別されるようになってきている。即ち、専らポリプロピレンフィルムに用いられる塩素化ポリプロピレンと塩素化エチレン酢酸ビニル共重合体を主たるバインダーとするインキ組成物と、専らポリエステル、ナイロンフィルムに用いられるウレタン樹脂を主たるバインダーとするインキ組成物である。

【0011】前者の塩素化ポリプロピレンと塩素化エチレン酢酸ビニル共重合体を主たるバインダーとするインキ組成物は、例えば特公昭60-31670号公報に、また塩素化エチレン酢酸ビニル共重合体を更にスルフォクロル化したインキ組成物は、特開昭55-145775号公報に示されている。これらは未処理ポリプロピレンフィルムに対してインキの接着性が良好であるとともに、エクストリュージョンラミネート方式でラミネート印刷した場合でも良好な接着性を示す。しかしポリエステル、ナイロン等のフィルムに対しては接着性に乏しく、これらのフィルムにはラミネート用印刷インキとして適さない。

【0012】後者のウレタン系樹脂を主たるバインダーとするインキ組成物は、特開昭62-153366号公報、特開昭62-153367号公報で示されるように、ポリエステル及びナイロンなどの極性を有するフィ

ルムに対しては良好な接着性を示すが未処理ポリプロピレンフィルムに対してはまったく付着性がなく、ポリプロピレンエクストリュージョンラミネート方式による印刷は不可能である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本出願人は、上記のような問題を解決するため、プロピレン- α -オレフィン共重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物を0.1~20重量%グラフト共重合した後、少なくとも1個の水酸基、グリシジル基またはアミノ基を持つ反応性不飽和物を結合した後に、ラジカル重合性不飽和物をグラフト共重合して得られる樹脂を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物を、特願平2-23373号で既に提案した。

【0014】この方法によって得られた樹脂により製造された塗料は、塩素を含有していないため耐候性に優れるものの、光沢性及び低温屈曲性に劣るという欠点を有していた。また、硬化剤による架橋が行われなため、塗膜の耐ガソリン性や耐久性が劣るという欠点も有していた。

【0015】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者等は、既に提案した特願平2-23373号を更に検討し改良を加えた結果、塗料として光沢性、低温屈曲性、保存安定性、塗膜の耐ガソリン性および耐久性等の性質が改善できることを見出し、本発明を成すに至った。

【0016】即ち、本発明はプロピレン- α -オレフィン共重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその無水物を1.0~10重量%グラフト共重合した後、少なくとも1個の水酸基、グリシジル基、アミノ基またはアミド基を有する反応性不飽和物を望ましくは0.5~10重量%該 α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその無水物に部分的に反応させ、部分水添ポリジエンの存在下でラジカル重合性不飽和物をグラフト共重合して得られるバインダー樹脂組成物である。

【0017】本発明に用いられるプロピレン- α -オレフィン共重合体は、プロピレンを主体としてこれに α -オレフィンを共重合したものであり、特にブロック共重合体よりランダム共重合体が望ましい。 α -オレフィン成分としては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ヘキセン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンなどを例示することが出来る。

【0018】本発明においては、共重合体におけるプロピレン成分と α -オレフィン成分との比に特に制限はないが、プロピレン成分が50モル%以上であることが望ましい。また、プロピレン- α -オレフィン共重合体にグラフト共重合する α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物としては、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、(無水)シトラコン酸、フマル酸、メサコン酸、(無水)イタコン酸、(無水)アコニット酸などが

挙げられる。

【0019】本発明において、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物をグラフト共重合によって導入する量は、1.0~10重量%が最適である。1.0重量%より少ない場合は、得られた組成物は2層分離し、良好な塗料やインキが得られない。10重量%を越えると反応中ゲル化し、バインダー樹脂として使用できない。プロピレン- α -オレフィン共重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物をグラフト共重合する方法は、ラジカル発生剤の存在下でプロピレン- α -オレフィン共重合体を融点以上に加熱溶解して反応させる方法（溶融法）、プロピレン- α -オレフィン共重合体を有機溶剤に溶解させた後、ラジカル発生剤の存在下で加熱攪拌して反応させる方法（溶液法）等、公知の方法によって行うことができる。

【0020】上記溶融法の場合には、バンバリーミキサー、ニーダー、押し出し機等を使用し融点以上300℃以下の温度で短時間で反応させるので、操作が簡単であるという利点がある。一方、溶液法に於いては、有機溶剤としてトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤を使うことが望ましいが、他にエステル系溶剤、ケトン系溶剤等を一部混合して使用しても差し支えない。反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中より適宜選択することが出来るが、特に有機過酸化化合物系化合物が望ましい。

【0021】上記有機過酸化化合物系化合物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert-パーオキシベンゾエイト、クメンハイドロパーオキシド等があげられる。

【0022】本発明に於ける α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物をグラフト共重合したプロピレン- α -オレフィン共重合体が有しているカルボキシル基または酸無水物基は、少なくとも1個の水酸基、グリシジル基、アミノ基もしくはアミド基を有する反応性不飽和物とエステル、アミドもしくはイミドを生成し化学結合させることが可能である。即ち、このような反応方法でプロピレン- α -オレフィン共重合体に反応性不飽和物を導入することが出来る。

【0023】本発明に於いて使用される上記の少なくとも1個の水酸基、グリシジル基、アミノ基またはアミド基を有する反応性不飽和物には、例えば水酸基を有するものとして、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートや2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートをカプロラクトン類でエステル化した（ポリ）カプロラクトン変性（メタ）アクリレート等がある。グリシジル基を有するものとして、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等がある。アミノ基を有するものとして、アリルアミン等がある。アミド基を有するものとして、ア

クリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等がある。

【0024】反応性不飽和物を導入する方法は、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物をグラフトしたプロピレン- α -オレフィン共重合体を、融点以上に加熱溶解させて反応させる方法（溶融法）、またはトルエン、キシレン等の有機溶剤に溶解させて反応させる方法（溶液法）のいずれでもよいが、反応が均一に行えるという点から考えると溶液法が好ましい。

【0025】反応性不飽和物の導入を溶融法で行う場合、前述の α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物をグラフト共重合させる反応の場合と同様な方法および装置で行うことが可能であるが、ラジカルが残存していると2重結合を攻撃するのでラジカル発生剤が完全に消滅した後に反応性不飽和物を導入する必要がある。反応温度はポリマーの融点以上、反応性不飽和物の沸点以下で行い、反応時間は10分~3時間が適当である。

【0026】反応性不飽和物の導入を溶液法で行う場合の反応温度は常温~160℃の範囲で実施でき、反応時間は1~20時間が適当である。溶剤としては、芳香族系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤等を前述と同様な方法で用いることが出来る。

【0027】いずれの方法で反応性不飽和物を導入する場合も、無機酸、有機酸、第3級アミン等の触媒を使用することが望ましい。勿論触媒を用いずに反応させることもできる。

【0028】反応性不飽和物の添加量はプロピレン- α -オレフィン共重合体に対して0.5~10重量%が最適である。10重量%を越えると反応中にゲル化し、バインダー樹脂として使用できない。0.5重量%より少ない場合は、得られた組成物は2層分離し、良好なインキや塗料が得られない。

【0029】上記の方法で幹ポリマーに導入した反応性不飽和基と、これと重合し得るラジカル重合性不飽和物を共重合反応する方法は溶液重合が最も適している。使用する溶剤は、前述の芳香族系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤等を同様にして使用できるが、モノアルコール類を一部添加して反応することも出来る。

【0030】本発明に使用される部分水添ポリジエンには、ポリジエンにラネーニッケル触媒、パラジウム触媒等を加えて水素添加する公知の方法により水素添加したものが使用される。ここで言うポリジエンとは、ポリブタジエン、ポリペンタジエン、ポリイソブレン等を含み、例えば上記のポリブタジエンとしては、ブタジエンを金属ナトリウムや有機ナトリウム触媒によるアニオン重合法、チーグラー型配位アニオン重合法、フリーデルクラフト触媒によるカチオン重合法及びラジカル重合法等の特定な触媒と重合法により溶液重合して得られる液状ポリブタジエンであり、水酸基、カルボキシル基、酸無水物基を有するものも含む。また、その他のポリジ

エンとしては液状ポリクロロブレン、液状ポリペンタジエン、液状ポリイソブレン等の不飽和基を有する液状ゴムである。

【0031】部分水添ポリジエンの水添率は10~90%のものが使用できるが好ましくは20~70%のものが使用される。ここで言う水添率とは分子中に含有する不飽和結合への水素付加の割合で表し、すべての不飽和結合が水素添加された場合水添率100%とする。部分水添ポリジエンの水添率が10%以下のものは反応中にゲル化しやすくバインダー樹脂として使用できない。90%以上ではその添加効果が小さく光沢性の良好な塗膜面が形成できず、また、ポリオレフィンへの付着性が悪くなる。

【0032】部分水添ポリジエンの添加量はプロピレン- α -オレフィン共重合体に対して1~50重量%が最適である。50重量%を越えると反応中にゲル化し、バインダー樹脂として使用できない。1重量%より少ない場合は、得られた組成物はその添加効果が小さく光沢性の良好な塗膜面が形成できない。

【0033】具体的な共重合の方法は、反応性不飽和基が導入されたプロピレン- α -オレフィン共重合体に部分水添ポリジエンを添加しトルエン等の溶剤で適当に希釈した後加温し、ラジカル発生剤及びラジカル重合性不飽和物を徐々に加えながら反応することを基本プロセスとするが、部分水添ポリジエンをラジカル重合性不飽和物とともに添加しても良く、これらを予め混合しラジカル発生剤を添加した後加温し反応しても差し支えない。

【0034】ラジカル発生剤としては、前述の有機過酸化物の他にアゾ系化合物、スルフィド類、スルフィン類、ジアゾ化合物、ニトロソ化合物、レドックス系等が使用できる。ラジカル重合性不飽和物としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、スチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリルニトリル等や、前述の少なくとも1個の水酸基またはグリシジル基を有するラジカル重合性不飽和物等がある。

【0035】ラジカル重合性不飽和物の添加量は、プロピレン- α -オレフィン共重合体に対し、5ないし200重量%が最適である。5重量%未満では溶剤への溶解性や顔料分散性等が劣りインキや塗料とした場合十分な性能が得られない。200重量%を越えるとポリオレフィンに対する付着性が悪くなる。

【0036】本発明のバインダー樹脂は硬化剤としてイソシアネート化合物または1分子中に-NH基か-NH₂基を2個以上含有する化合物を配合することにより、耐ガソリン性、耐候性、耐湿性、耐熱水性(ボイル、レトルト性)等、塗料やインキに必要な塗膜物性を向上さ

せることが出来る。

【0037】イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の有機ジイソシアネート類が使用できるが、これらの有機ジイソシアネート類を、ビュレット体、イソシアヌレート体、トリメチロールプロパンアダクト体等のイソシアネート誘導体に変性して用いるのが好ましい。

【0038】1分子中に-NH基か-NH₂基を2個以上含有する化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ペンタエチレンヘキサミンの様な脂肪族アミン類、イソホロンジアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサンの様な脂環族ポリアミン、*m*-キシレンジアミンの様な芳香族アミン類、重合脂肪酸等と反応させて得られるポリアミド樹脂等が使用できる。

【0039】本発明のバインダー樹脂組成物は、そのままコーティングして用いても良いが、顔料、溶剤、その他の添加剤を加え混練し塗料やインキとして用いることが出来る。また該組成物はそれだけでバランスのとれた塗膜物性を示すが、必要であれば、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルポリオール、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリオール、ポリエーテル樹脂、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン樹脂、塩素化ポリオレフィン等を更に添加して用いても差し支えない。

【0040】

【作用】本発明の特徴とするところは、他の類似の発明品に比べ、遥かに均一で塗膜物性に優れるバインダー樹脂溶液を得ることにある。即ち、プロピレン- α -オレフィン共重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはその無水物を付加させた後、該カルボキシル基または酸無水物基に少なくとも1個の水酸基、グリシジル基、アミノ基またはアミド基を有する反応性不飽和物をそれぞれエステル化、アミド化、イミド化反応させ化学的に結合させることにより反応性不飽和基を導入し、更に該反応性不飽和基を反応点としラジカル重合性不飽和物を部分水添ポリジエンの存在下でグラフト共重合することにより均一かつ塗膜物性に優れるバインダー樹脂溶液が得られる。

【0041】本来プロピレン- α -オレフィン共重合体は非極性であり、極性のあるラジカル重合性不飽和物の共重合体とは相溶しにくい、部分水添ポリジエンが存在するとラジカル重合性不飽和物及びプロピレン- α -オレフィン共重合体の一部は部分水添ポリジエンと反応し、これがプロピレン- α -オレフィン共重合体とラジカル重合性不飽和物の共重合体を相溶化する相溶化剤として働くため、該バインダー樹脂溶液が均一な溶液として得ることが可能となったものと考えられる。また、極性が付与されたため溶剤に対する溶解性や顔料分散性が改良され、塗膜物性に優れるバインダー樹脂溶液が得ら

れたものと考えられる。

【0042】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0043】（試作例-1）攪拌器、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコ中で、プロピレン- α -オレフィン共重合体（プロピレン成分75モル%、エチレン成分20モル%、1-ブテン成分5モル%、重量平均分子量75,000）300gをトルエン700gに加熱溶解させた後、系の温度を140℃に保って攪拌しながら無水マレイン酸13gとラジカル発生剤としてジ-tert-ブチルパーオキシド12gをそれぞれ2時間かけて滴下させその後3時間熟成を行った。反応後室温まで冷却した後反応物を20Lのアセトン中に投入して精製しグラフト量2.1重量%の無水マレイン酸グラフト共重合体を得た。

【0044】（試作例-2）無水マレイン酸25gを滴下する以外は試作例-1とまったく同様な方法で反応を行い、グラフト量4.4重量%の無水マレイン酸グラフト共重合体を得た。

【0045】（試作例-3）日曹ポリブタジエンB-300（日本曹達株式会社製液状ポリブタジエン、数平均分子量3000）200gをIPソルベント（出光石油化学株式会社製イソパラフィン系炭化水素油）200gに溶解しステンレス製オートクレーブに投入した後、還元ニッケル触媒6gを添加し温度100℃にて所定量の水素を吹き込んだ。還元ニッケル触媒を除去した後IPソルベントを濃縮除去し水添率33%、63%、99%の部分水添ポリブタジエンを得た。

【0046】（実施例-1）試作例-1と同様な4つ口フラスコ中で、試作例-1で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100gをトルエン200gに溶解させた後、濃硫酸0.07g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート8.3gを添加し100℃で2時間かけてエステル化反応を行った。次に系の温度を85℃まで冷却し、試作例-3で得た水添率63%の水添ポリブタジエン10gを投入した後、メチルメタクリレート45g及びイソブチルメタクリレート5gから成るラジカル重合性不飽和物と、10gのトルエンに4.5gのベンゾイルパーオキシドを溶解させた溶液を3時間かけて滴下させ、更に8時間に亘って共重合反応を行い、プロピレン- α -オレフィン共重合体にラジカル重合性不飽和物をグラフト共重合したバインダー樹脂溶液を得た。バインダー樹脂溶液の固形分濃度をトルエンで4.0wt%に調整した。

【0047】得られたバインダー樹脂溶液（solid 40%）100gと二酸化チタン26gをサンドミルで3時間混練した後、イソシアネート硬化剤 デスモジュールZ4370（住友バイエルウレタン株式会社製、イソホロンジイソシアネート系、イソシアヌレート体）

12.9gを添加し、No.4フォードカップで13~15秒/20℃になるようキシレンで粘度調整を行い、ポリプロピレン板、TX-933A（三菱油化株式会社製）にスプレー塗装した。室温で15分間乾燥した後、80℃で30分間強制乾燥し、1週間室内に静置した後塗膜の試験を行った。結果を表1に示した。

【0048】（実施例-2）試作例-2で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100g及び2-ヒドロキシエチルアクリレート2.2gを採取する以外は実施例-1とまったく同様にエステル化反応を行った。次に試作例-3で得た水添率33%の部分水添ポリブタジエン5g及びシクロヘキシルメタクリレート50gを採取し、10gのトルエンに4.5gのベンゾイルパーオキシドを溶解する以外は実施例-1とまったく同様に共重合反応を行った。そして実施例-1と同様に塗料を製造し塗膜試験を行った。

【0049】（実施例-3）試作例-2で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100gを採取する以外は実施例-1とまったく同様にエステル化反応を行った。次に試作例-3で得た水添率63%の部分水添ポリブタジエン10g、トルエン70g及びシクロヘキシルメタクリレート60g、n-ブチルメタクリレート19g、2-ヒドロキシエチルアクリレート21gを採取し、10gのトルエンに4.5gのベンゾイルパーオキシドを溶解する以外は実施例-1とまったく同様に共重合反応を行いバインダー樹脂溶液を得た。その後実施例-1と同様に塗料を製造し塗膜試験を行った。

【0050】（比較例-1）試作例-1と同様な4つ口フラスコ中で、試作例-1で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100gをトルエン200gに溶解させた後、濃硫酸0.07g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート8.3gを添加し100℃で2時間かけてエステル化反応を行った。次に系の温度を85℃まで冷却し、メチルメタクリレート45g及びイソブチルメタクリレート5gから成るラジカル重合性不飽和物と、10gのトルエンに4.5gのベンゾイルパーオキシドを溶解させた溶液を3時間かけて滴下させ、更に8時間に亘って共重合反応を行い。プロピレン- α -オレフィン共重合体にラジカル重合性不飽和物をグラフト共重合したバインダー樹脂溶液を得た。バインダー樹脂溶液の固形分濃度をトルエンで4.0wt%に調整した。その後実施例-1と同様に塗料を製造し塗膜試験を行った。

【0051】（比較例-2）試作例-2で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100g及び2-ヒドロキシエチルアクリレート2.2gを採取する以外は実施例-1とまったく同様にエステル化反応を行った。次に試作例-3で得た水添率99%の部分水添ポリブタジエン10g及びシクロヘキシルメタクリレート50gを採取し、10gのトルエンに4.5gのベンゾイルパーオキシドを溶解する以外は実施例-1とまったく同様に共重合反

応を行った。その後実施例-1と同様に塗料を製造し塗膜試験を行った。

【0052】(比較例-3) 試作例-2で得た無水マレイン酸グラフト共重合体100g及び2-ヒドロキシエチルアクリレート2.2gを採取する以外は実施例-1とまったく同様にエステル化反応を行った。次に水添率0%のポリブタジエン5g及びシクロヘキシルメタクリ*

*レート50gを採取し、10gのトルエンに4.5gのベンゾイルパーオキシドを溶解する以外は実施例-1とまったく同様に共重合反応を行ったが、反応液はゲル化した。

【0053】

【表1】塗膜の試験結果

			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
付 着 性			◎	◎	◎	○	○
促進 耐 候 性	光沢度 (%)	0時間	89	88	90	80	72
		200時間	89	87	87	75	63
		500時間	88	85	86	54	51
		1000時間	86	84	86	34	30
	白色度 (%)	0時間	86	84	85	85	84
		200時間	83	83	83	79	77
		500時間	83	82	81	73	70
		1000時間	82	81	81	62	60
耐温水性 (40℃)	120時間	◎	◎	◎	△	△	
	240時間	◎	◎	◎	×	×	
耐ガソリン 性	ラビング100回	◎	○	◎	○	○	
	浸せき2時間	◎	◎	◎	×	×	
耐屈曲性			◎	◎	◎	×	×
耐衝撃性			◎	◎	◎	○	○

表中の判定基準

◎良好 ○ほぼ良好 △やや不良 ×不良

【0054】試験方法

・付着性

塗面上に1mm間隔で素地に達する100個の碁盤目を作り、その上にセロファン粘着テープを密着させて180°方向にはきはがし、塗膜の残存する程度で判定した。

【0055】・促進耐候性

カーボンアーク式のサンシャインウエザーマーターを使用した。白色度はハンターで、光沢度は60°鏡面反射度計で測定した。

【0056】・耐温水性

40℃の温수에塗装板を120時間及び240時間浸せきし、塗膜の状態を調べた。

【0057】・耐ガソリン性

(ラビング100回) 脱脂綿に日石レギュラーガソリンをしみ込ませ、塗面を100回ラビングし、塗膜の状態を調べた。

(浸せき2時間) 塗面上に素地に達するスクラッチ

(×)を入れ、日石レギュラーガソリンに2時間浸せきし、塗膜の状態を調べた。

30 【0058】・耐屈曲性

-10℃に冷却した試験片を1/2φインチマンドレルで180°折り曲げ、塗膜の状態を調べた。

【0059】・耐衝撃性

デュボン式衝撃試験機で、撃芯1/2φインチ、荷重500gを使用し、塗面上に50cmの高さから落下させ、塗膜の状態を調べた

【0060】(実施例-4) 実施例-1で得たバインダー樹脂溶液(solid 40%)でインキを調整し、コーティングロッド#10で未処理ポリプロピレンフィルム(以下未処理PPと称す)、ポリエチレンテレフタレートフィルム(以下PETと称す)、ナイロンフィルム(以下NYと称す)にそれぞれ塗工し、24時間室温で乾燥した後、セロファン粘着テープを用いセロテープ剥離試験及びヒートシール強度試験を行った。結果を表3に示した。尚、インキの配合処方表は表2に示した。

【0061】(実施例-5) 実施例-2で得たバインダー樹脂溶液(solid 40%)でインキを調整し、コーティングロッド#10で未処理ポリプロピレンフィルム(以下未処理PPと称す)、ポリエチレンテレフタレートフィルム(以下PETと称す)、ナイロンフィル

ム（以下NYと称す）にそれぞれ塗工し、24時間室温で乾燥した後、セロファン粘着テープを用いセロテープ剥離試験及びヒートシール強度試験を行った。結果を表3に示した。尚、インキの配合処方表2に示した。

【0062】比較例-4として、塩素化ポリプロピレンスーパークロン803MW（山陽国策パルプ株式会社製、塩素含有率29.5wt%、固形分20wt%）と塩素化エチレン酢酸ビニル共重合体スーパークロンBX

（山陽国策パルプ株式会社製、塩素含有率18wt%、固*

インキの配合処方

	実施例-4		実施例-5		比較例-4		比較例-5	
インキの色	白	赤	白	赤	白	赤	白	赤
実施例-1の樹脂	50	50	-	-	-	-	-	-
実施例-2の樹脂	-	-	50	50	-	-	-	-
スーパークロン803 MW	-	-	-	-	25	25	-	-
スーパークロン BX	-	-	-	-	75	75	-	-
サンプルン IB-450	-	-	-	-	-	-	66.7	66.7
トルエン	-	-	-	-	-	-	33	33
二酸化チタン（白）	15	-	15	-	15	-	15	-
カーミン6BN（赤）	-	7	-	7	-	7	-	7

・二酸化チタン（石原産業株式会社製、ルチル型R-820）

・カーミン6BN（東洋インキ製造株式会社製、アゾ系有機顔料）

*形分20wt%の混合物でインキを調整し同様な試験を行った。結果を表3に示した。

【0063】比較例-5として、ポリウレタン樹脂 サンプルンIB-450（三洋化成化学工業株式会社製、固形分30wt%）でインキを調整し、同様な試験を行った。結果を表3に示した。

【0064】

【表2】

・インキの練肉条件：サンドミルで2時間混練

【0065】

【表3】インキ試験結果

試 験 インキ色 フィルム		実施例-4		実施例-5		比較例-4		比較例-5	
		白	赤	白	赤	白	赤	白	赤
セロテープ剥離	未処理PP	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良
	処理PP	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良
	PET	良好	良好	良好	良好	不良	不良	良好	良好
	NY	良好	良好	良好	良好	不良	不良	良好	良好
ヒートシール強度 (g/cm)	未処理PP	147	109	151	103	150	100	35	30
	処理PP	222	155	213	160	190	240	35	30
	PET	191	172	179	166	35	35	180	170
	NY	182	172	179	175	35	30	190	190

【0066】・セロテープ剥離試験

インキ塗工面上にセロファン粘着テープを貼付け、一気に剥したときの塗工面の剥離状態で判定した。

【0067】・ヒートシール強度試験

インキ塗工面を重ね合わせて、110℃-kg/cm²で1秒間の圧着条件でヒートシールを行い、24時間後テンシロンにて180°剥離強度試験を行った。(引張速度50mm/min)

【0068】

【発明の効果】

(表1の結果より)実施例-1, 2, 3の塗料組成物は耐候性、耐温水性、耐ガソリン性、低温物性ともに良好な結果を示しているが、比較例-1, 2の塗料組成物は諸物性が劣っている。比較例-1の場合、部分水添ポリブタジエンが添加していないため、また、比較例-2の場

合、部分水添ポリブタジエンの水添率が高すぎるため相溶性が低下して塗膜物性を低下させているものと思われる。このことより、本発明のバインダー樹脂が均一で且つバランスの取れた塗料樹脂であると言える。

【0069】(表3の結果より)比較例-4の塩素化ポリプロピレン/塩素化エチレン酢酸ビニル共重合体系のインキはPPフィルムに対して良好な付着性を示すが、PET、NYフィルムには付着性がなく実用強度にほど遠い。比較例-5のポリウレタン系のインキはPET、NYフィルムには付着するが、PPフィルムには付着強度が十分でない。実施例-4及び5のインキはPPフィルムにもPET、NYフィルムにも良好な接着性を示し、本発明品が汎用性の高いインキ用バインダーであることが分かる。

【手続補正書】

【提出日】平成4年4月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】しかしながらポリオレフィン系樹脂は、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等、極性を有する合成樹脂と異なり、非極性でかつ結晶性のため、塗装や接着が困難であると言う欠点を有する。従来よりポリオレフィン系樹脂成形物の表面をプラズマ処理やガス炎処理し活性化することにより付着性を改良しているが、この方法は工程が複雑で多大な設備費や時間的なロスを伴うこと、又成形物の形の複雑さ及び樹脂中の顔料や添加物の影響によ

り、表面処理効果にバラツキを生ずる等の欠点を有している。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】これらの欠点を改良するため特開昭58-71966号広報に見られるような、アクリル系単量体と塩素化ポリオレフィンを共重合して得られる被覆用組成物や、特開昭59-27968号広報に見られるような、水酸基を有するアクリル系単量体等と塩素化ポリオレフィンを共重合させた、塩素化ポリオレフィン変性水酸基含有アクリル共重合体とイソシアネート化合物を必須成分として成る塗料組成物や、特開昭62-9537

2号広報に見られるような、塩素化ポリオレフィンと液状ゴムの存在下で、水酸基を有するアクリル系巢量体等と共重合した水酸基含有アクリル変性塩素化ポリオレフィンおよびイソシアネート化合物を主成分として成る接着剤樹脂組成物などが提案されている。しかしこれら塩素を含有する組成物は、耐紫外線性や耐熱性にやや劣り、長期の耐候性に問題がある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】一方塩素を含有しない組成物としては、特開昭62-273083号広報には、マレイン酸をグラフト重合したエチレン-プロピレン共重合体と官能基モノマーおよびラジカル重合性不飽和モノマーを共重合した樹脂組成物と、架橋剤より成る複層塗膜形成法が提案されている。しかしながらこの方法も、高濃度で共重合反応を行った場合、反応中にゲル化する恐れがあるため、非常に希薄な濃度で反応を行う必要がある。このためポリオレフィンへのグラフト共重合効率は非常に低く、ラジカル重合性不飽和モノマーのホモポリマーを生じ、精製などの工程を経なければ2層分離を起こし、そのままでは使用できないという欠点を有する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】(試作例-3) 日曹ポリブタジエンB-3000(日本曹達株式会社製液状ポリブタジエン、数平

均分子量3000)200gをIPソルベント(出光石油化学株式会社製イソパラフィン系炭化水素油)200gに溶解しステンレス製オートクレーブに投入した後、還元ニッケル触媒6gを添加し温度100℃にて所定量の水素を吹き込んだ。還元ニッケル触媒を除去した後IPソルベントを濃縮除去し水添率33%、63%、99%の部分水添ポリブタジエンを得た。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】(実施例-4) 実施例-1で得たバインダー樹脂溶液(solid 40%)でインキを調整し、コーティングロッド#10で未処理ポリプロピレンフィルム(以下未処理PPと称す)、ポリエチレンテレフタレートフィルム(以下PETと称す)、ナイロンフィルム(以下NYと称す)にそれぞれ塗工し、24時間室温で乾燥した後、セロファン粘着テープを用いセロテープ剥離試験及びヒートシール強度試験を行った。結果を表3に示した。尚、インキの配合処方表2に重量部で示した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正内容】

【0063】比較例-5として、ポリウレタン樹脂 サンプレンIB-450(三洋化成工業株式会社製、固形分30wt%)でインキを調整し、同様な試験を行った。結果を表3に示した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
C08F 291/00

識別記号
MRB

庁内整理番号
7142-4J

F I

技術表示箇所